

? T 2/29/ALL

2/29/1 (Item 1 from file: 350)
DIALOG(R) File 350:Derwent World Pat.
(c) 1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002003732 WPI Acc No: 78-16752A/09

XRAM Acc No: C78-A16752

Intensified photographic image formation - by treating a photographic element contg. catalyst in presence of a complex cpd. of tungsten or molybdenum and a reducing cpd.

Patent Assignee: (FUJF) FUJI PHOTO FILM KK

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 53005626	A	780119	7809	(Basic)
JP 81046144	B	811031	8148	

Priority Data (CC No Date): JP 7679698 (760705)

Abstract (Basic): Process includes treating a photographic element having ≥ 1 photographic layer contg. an imagewise distribution of catalytically active material, which is provided on a support, in the presence of (1) either a complex cpd. of Mo or W, and (2) a reducing cpd.

The catalytically active material is Ag produced by development, (1) is a peroxo molybdenum or peroxo tungsten complex, (2) is an aromatic prim. amine developing agent, and (3) colour image-forming couplers are additionally allowed to coexist with (1) and (2). An example of (I) is

Process exhibits powerful intensification and the intensifying soln. used possesses high stability and causes reduced fog.

⑫特許公報(B2) 昭56-46144

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和56年(1981)10月31日

G 03 C 7/30
5/40

7124-2H

7124-2H

発明の数 1

(全11頁)

1

2

⑭補力された写真画像の形成方法

⑮特 願 昭51-79698

⑯出 願 昭51(1976)7月5日

公 開 昭53-5626

⑰昭53(1978)1月19日

⑱発 明 者 安達慶一

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

⑲発 明 者 酒井伸夫

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

⑳発 明 者 島村勲

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

㉑発 明 者 鈴木嘉明

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

㉒発 明 者 中村幸一

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

㉓発 明 者 中村茂

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

㉔発 明 者 伏屋芳春

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ
イルム株式会社内

㉕出 願 人 富士写真フイルム株式会社

南足柄市中沼 210 番地

㉖代 理 人 弁理士 深沢敏男

外 1 名

㉗特許請求の範囲

1 支持体上に少くとも一つの写真層を有し、該写真層に触媒活性な物質の画像状分布を有する写真要素を

I モリブデン錯化合物及びタングステン錯化合物のうち少くとも一つ、及び

II 還元剤

の存在下に画像補力を行なう過程を含むことを特徴とする画像形成法。

2 触媒活性な物質が現像によつて生じた銀であるような特許請求の範囲第1項に記載の画像形成法。

発明の詳細な説明

本発明は画像補力の過程を含む写真画像形成法に関する。特に画像状に分布した金属の触媒作用の下に進行する酸化/還元過程によつて、補力された画像を得る写真画像形成法に関する。

感光性金属化合物を含む層を画像露光後現像して金属画像を得、触媒的に分解され得る過酸化合物で処理して、気泡像又は色素像を得る方法は、英国特許第1,341,719号、米国特許3,674,490号、同3,765,890号、同3,776,730号などで知られている。また同様に画像状に分布した触媒金属の存在下に、Co(III)錯体による酸化反応の結果色素像を形成する方法が米国特許3,765,891号、同3,826,652号、同3,834,907号などで知られている。このような方法を用いることによつて、ハロゲン化銀カラー感光材料に含まれる感光性銀塩の従来よりもはるかに少ない量で所要の色濃度を得ることができる。しかし過酸化合物は一般に不安定であり、また補力の工程で著しいカブリが生ずる。またCo(III)錯体は補力効果が比較的小さい。

本発明の目的は、過酸化合物及びCo(III)錯体に代る、欠点の少ないカラー画像補力方法の提供にある。具体的には下記(1)ないし(3)の利点をもつカラー画像の補力方法の提供にある。

- (1) 補力効果が大きい
- (2) 補力液が安定
- (3) カブリの発生が少い

35 本発明の目的は、支持体上に少くとも一つの写真層を有し、該写真層には触媒活性な物質の画像状分布を有する写真要素を

(i) モリブデン錯化合物及びタングステン錯化合物のうち少くとも一つと

(ii) 還元剤

の存在下に画像補力を行うことによつて達成された。

本発明で用いられるモリブデン又はタングステン錯化合物において、モリブデン又はタングステン原子は形式的に+5又は+6の原子価状態をとるが、好ましくは形式的に+6の原子価をとる化合物である。

本発明で用いる錯化合物は、分子中に1個又は2個以上含まれるこのような高酸化状態の金属原子が、種々の無機又は有機配位子により安定化されている化合物である。これらの配位子としては、例えば、

O (オキソ錯体とよばれる)

O₂ (ペルオキソ錯体とよばれる)

μ-O

μ-O₂

H₂O (アコ錯体とよばれる)

NH₃ (アンミン錯体とよばれる)

X (ハロゲン錯体とよばれる)

有機アミン類

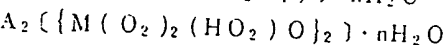
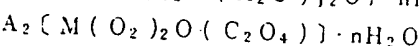
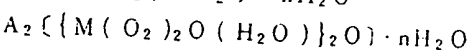
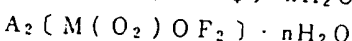
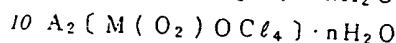
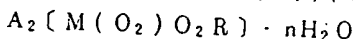
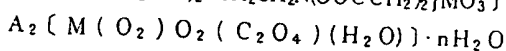
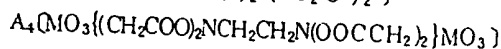
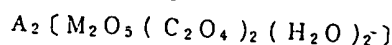
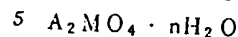
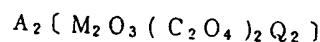
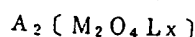
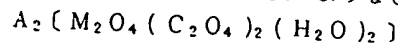
カルボン酸残基 (アミノカルボン酸残基を包含する)

ホスフィン類

がある。本発明に使用される特に有用な錯化合物は、少くとも一つのO₂ (ペルオキソ) を有するものである。配位子は勿論1種とは限られず、2種以上の組合せであつてよい。

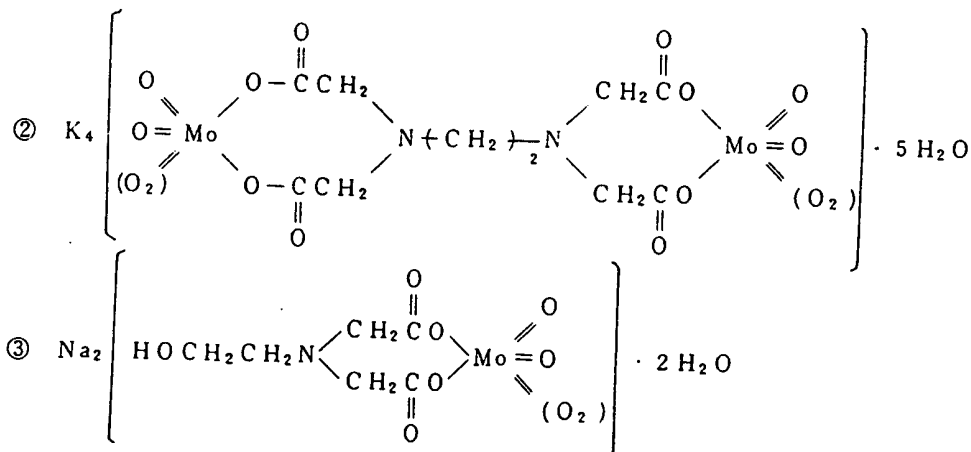
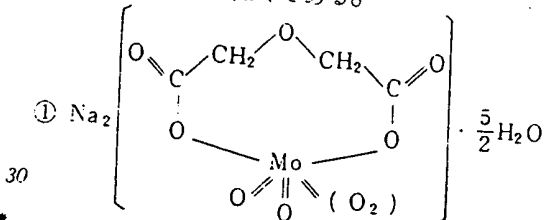
本発明に用いられるモリブデン又はタングステ*

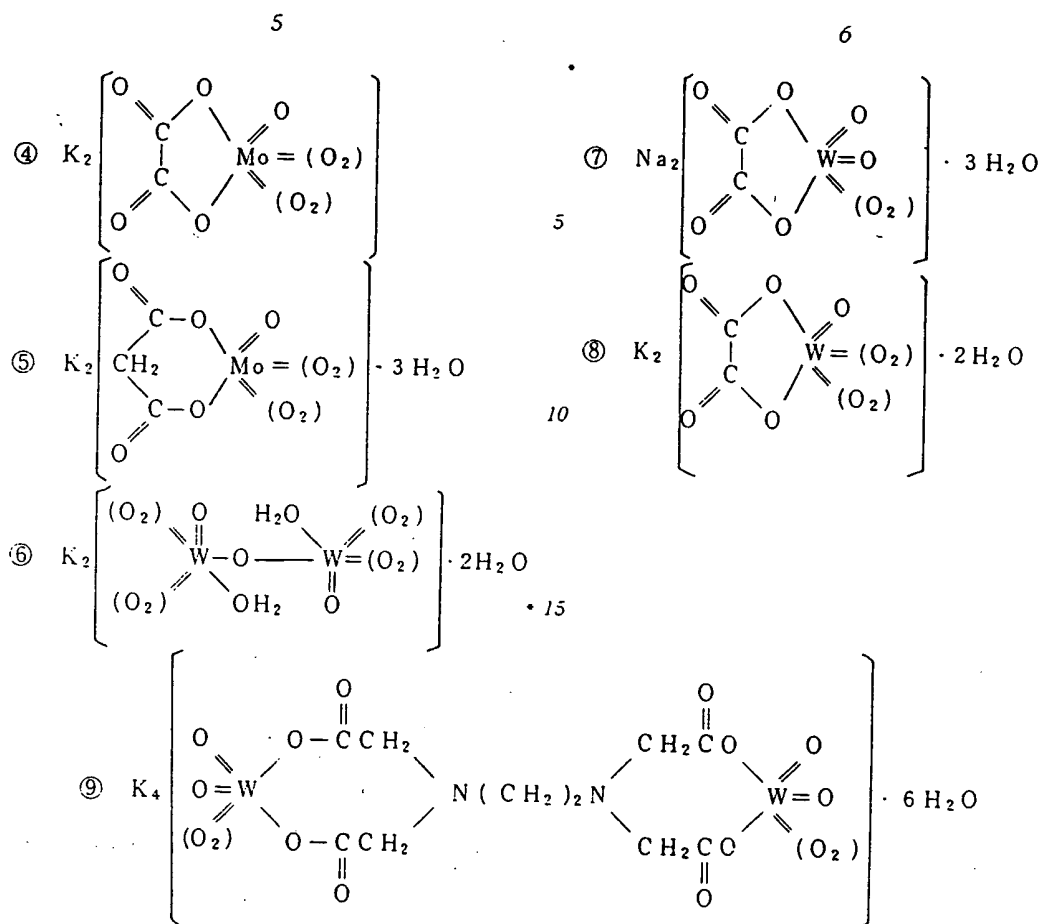
ンの錯化合物の例として次のようなものがある。



15 ただしここで、Aはアルカリ金属又はアンモニウムもしくは1価の有機塩基カチオンを、MはMo又はWを、Lはエチレンジアミン四酢酸又はシステイン残基を表わす。ただしLがエチレンジアミノ四酢酸を表わすときはαは1、システインを表わすときαは2である。Qはオキシゲンを、Rはピリジン-2, 6-ジカルボン酸残基又はN-(2-ヒドロキシエチル)イミノジ酢酸残基を表わす。

これらの錯化合物のうち特に好ましい錯化合物25の具体例は下記の如くである。





である。

これらのMo-又はW-錯化合物を用いた画像補力方法は、従来の過酸化物を用いた補力方法、例えば米国特許3,674,490号、同3,765,890号、英国特許1,341,719号に比べて、用いる補力液の安定性が著しく良好であり、その結果得られる画像の質が均一であるという利点を有する。

前記特許に見られる過酸化物による補力方法は過酸化物がアルカリ性水溶液又はアルカリ性緩衝溶液中で速かに分解しやすく実用上甚しく不利である。

本発明で用いるタングステン-またはモリブデン錯化合物は、例えばGmelins Handbuch der anorganischen Chemie (8 Auflage), Verlag Chemie 刊、

System Nr. 53 (1933),

" 54 (1935),

Angew. Chem. 71 553 (1959),

J. Inorg. Nucl. Chem. 26 1967 (1964)

及びCompt. rend. 261 448 (1965)

に記載の方法又はそれに準じた方法で合成できる。

画像状に分布した触媒作用のある物質は、もつとも一般的には、銀塩感光材料に形成された潜像、現像核又は、部分的にあるいは完全に還元された現像銀である。しかし場合によつては、金塩や白金塩の溶液で処理して補力された潜像であつてもよい。また銀塩拡散転写法により、感光材料より受像材料へ転写された銀画像であつてもよい。あるいはまた酸化チタンや酸化亜鉛などの光電導性物質上に生じた潜像を銀塩、金塩などの貴金属化合物で処理して補力した画像状金属であつてもよい。又、更にIb族及びVI族金属から選択される金属の単体又は、硫化物などであつてもよい。これらの中、銀、金、白金、パラジウム、銅、硫化銅および硫化銀が有用であり、特に現像によつて生じた銀が有用である。

本発明で用いる還元剤は、それ自身が酸化を経て色素を形成するか、その酸化体が発色剤と反応して画像を形成させる働きをもつ化合物であつて、画像状に分布した触媒物質の存在下でW-又はMo錯化合物によつて容易に酸化されるが、触媒物質の存在しない所では酸化反応が非常におそいもの

でなければならない。還元剤は、ハロゲン化銀の現像主薬であつてその酸化体が発色剤とカップリングして色素を形成する化合物でもよく、またそれ自体が酸化すると色素を形成する化合物や、それ自体は着色して酸化により非拡散性の色素を生成するものでもよい。

本発明に用いる還元剤には、芳香族第一級アミンカラー現像主薬、特に *p*-フェニレンジアミン誘導体カラー現像主薬、米国特許 3,791,827 号に記載のオニウム塩を形成した *p*-アミノフェノール系現像主薬、米国特許 2,983,606 号に記載されたような色素現像薬、特開昭 48-33826 号に記載の拡散性色素を放出し得るレドツクス化合物 (DDR 化合物)、アミドラゾン化合物との反応で色素を形成する特公昭 48-39165 号に記載の現像主薬、それ自体が酸化すると色素又はレーキ類を生成する還元剤などが包含される。その他、特開昭 47-6338 号 (明細書第 9~13 頁) に記載されている如き、酸化後着色像を形成し得る還元剤ならどれでも用いることができる。

p-フェニレンジアミン誘導体カラー現像主薬の代表例としては、以下のものを挙げることができる。*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-アミノ-5-(*N*-エチル-*N*-ラウリルアミノ)トルエン、4-(*N*-エチル-*N*-(β -ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、2-メチル-4-(*N*-エチル-*N*-(β -ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、米国特許 2,193,015 号記載の *N*-エチル-*N*-(β -メタンスルホアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン、米国特許 2,592,364 号記載の *N*-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド、*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、米国特許 3,656,950 号、同 3,698,525 号などに記載の 4-アミノ-3-メチル-*N*-エチル-*N*-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-*N*-エチル-*N*- β -エトキシエチルアニリンおよび 4-アミノ-3-メチル-*N*-エチル-*N*- β -ブトキシエチルアニリンやこれらの塩 (例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩など) 等。その他、科学写真便覧 (丸善出版社 1959 年発

行) 中巻 72 頁、L.F.A. Mason, 「Photographic Processing Chemistry」 (Focal Press-London 1966 発行) の 226~229 頁記載のものは何れでもよい。この還元剤を用いる場合には、画像形成材料が処理液中のいずれかに、Mees and James, 「The Theory of Photographic Processes」 第 3 版 387~392 頁に記載されているようなカプラーが含まれている必要がある。

還元剤として、*p*-アミノフェノール化合物を用いることもできる。この場合も、前記のカプラーを介在させておくことによつて画像形成が行なわれる。

酸化するとそれ自体が色像を形成するか、金属塩と錯形成するような還元剤には、英国特許 1,210,417 号記載の現像主薬、米国特許 3,655,382 号記載のテトラズニウム塩、そのほか 2,4-ジアミノフェノール、 α -ニトロソ- β -ナフトールなどがある。

還元剤は、ピロガロール、カテコール、4-フェニルピロカテコール、クロロハイドロキノン等の既知の種々のタンニング現像主薬でもよい。これらは本発明の化合物によつて酸化されるとゼラチン膜を画像状に硬化させる作用をもつ。その他に、米国特許 3,674,490 号に記載の還元剤はいずれも本発明に使用することができる。

還元剤を感光材料中に含める場合は、ハロゲン化銀乳剤層中に含有させてもよく、また隣接する非感光性写真補助層中に含有させてもよい。

本発明の方法において、タングステン又はモリブデン錯化合物は、写真処理液中に含有させてもよいし、また感光材料中に含有させてもよい。写真処理液に含有させる場合には、本発明の錯化合物は発色現像液に添加してもよいが、発色現像に続く補力浴中に添加するのが特に好ましい。

これらの液中での錯化合物の含有量は $1g/l$ ないし $300g/l$ の範囲が適当であるが、 $5g/l$ ないし $200g/l$ が好ましく、 $10g/l$ ないし $100g/l$ が特に好ましい。

発色現像液中に添加した場合、現像主薬は触媒物質 (例えば銀) の画像状分布を生ずる一方、本発明の方法に必須な還元剤としても働く。さらにその酸化体はそれ自身で、あるいはカプラー等と反応して色素を生成する。発色現像に続く補力浴

に添加した場合には、すでに写真層中に触媒物質の画像状分布が存在しており、また発色現像主薬も写真層中に含まれたまま補力浴中の錯化合物と反応するから、現像主薬は触媒物質の分布に従つて酸化されて色素の生成をもたらす。

本発明で錯化合物を感光材料中に含有させる場合、感光乳剤層に含有させてもよいし、その他の層(たとえば保護層、中間層)に含有させてもよい。

本発明の最も好ましい実施の態様は、ハロゲン10 化銀多層カラー感光材料を芳香族第一級アミン現像主薬を含む発色現像液中で現像したのち、本発明の錯化合物を含む補力浴中で処理し、漂白に続いて定着するもしくは漂白定着(ブリツクス)することによつて、色画像を形成する方法である。15 補力の後に漂白又は漂白定着の前に水洗してもよく、それは好ましいことである。

現像主薬を感光材料中、たとえば写真乳剤層、それに隣接する層などのどれかに含ませておき、本発明による錯化合物を含むアルカリ性補力液中20 で処理して、現像と補力を同時に行い、その後漂白とそれに続く定着、または漂白定着して色画像を得ることもできる。

補力液にはアルカリ剤、緩衝剤等として、たとえば苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、炭酸カリ、第3リン酸ソーダ又はカリ、メタホー酸カリ、ホー砂などを含有してよい。また、緩衝能を与えたり、あるいはイオン強度を高くするため等の目的で、リン酸水素2ナトリウム又はカリ、リン酸2水素カリ又はナトリウム、重炭酸ソーダ又はカリ、ホー酸、硝酸アルカリ、硫酸アルカリなど種30 種の塩類を含有してよい。

本発明において補力液にはカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては臭化カリウム、臭化ナトリウム、灰化カリウムの如きアルカリ金属35 ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベン40 ゾトリアゾールの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ

環化合物、更にチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。好ましいのは含窒素ヘテロ環化合物であり、特にメルカプト置換されていない含窒素ヘテロ環化合物5 が好ましい。添加量は発色現像液1ℓ当り、1mg〜5g、好ましくは5mg〜1gの範囲で使用する。

補力液にはヘキサメタリン酸ソーダ、テトラポリリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダあるいは上記各ポリリン酸類のカリウム塩等で代表されるポリリン酸化合物、有機ホスホノカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノジ酢酸、N-ヒドロキシメチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸などで代表されるアミノポリカルボン酸などの硬水軟化剤を含有させてよい。その添加量は使用する水の硬度によつて異なるが、通常0.5乃至1g/ℓ前後で使用される。そのほかのカリウム、マグネシウム陰イ15 剤も使用できる。これらはJ. WillemsによるBelgische Chemische Industrie, 21巻、325ページ(1956年)および23巻、1105ページ(1958年)に詳述されている。

本発明に用いる発色現像液は、芳香族第一アミン現像主薬を含有する一般的な発色現像液の組成を有する。芳香族第一級アミン発色現像主薬の好ましい例は、以下の如きp-フェニレンジアミン誘導体である。N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン、4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、米国特許2,193,015号記載のN-エチル-N-(β-メタンスルホアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン、米国特許2,592,364号記載のN-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、米国特許3,656,950号、同3,698,525号などに記載の4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-エトキシエチルアニリンおよび4-アミノ-3-メチル-N-エチル-

N-β-ブトキシエチルアニリンやこれらの塩
(例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエ
ンスルホン酸塩など)等。

カラー現像液はそのほかアルカリ金属の亜硫酸
塩、炭酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩の如き pH
緩衝剤、臭化物、沃化物および有機カブリ防止剤
の如き現像抑制剤ないしカブリ防止剤などを含む
ことができる。また必要に応じて、硬水軟化剤、
ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアル
コール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、
ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、
アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、
競争カプラー、ナトリウムボロハイドライドの如
きかぶらせ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドン
の如き補助現像薬、粘性付与剤などを含んでもよ
い。

発色現像液の pH は約 7 ~ 14 の範囲であり、
特に約 8 ~ 13 の範囲が好ましい。発色現像液の
温度は 20℃ ~ 70℃ の範囲に選ばれるが、好ま
しいのは 30℃ ~ 60℃ である。

反転カラー処理の場合には、発色現像液中に競
争カプラー、カブラシ剤および補償現像薬も加え
ることができる。

競争カプラーとしてシトラジン酸、J 酸、H 酸
などが有用である。たとえば米国特許 2,742,832
号、特公昭 44-9504 号、同 44-9506
号、同 44-9507 号、米国特許 3,520,690
号、同 3,560,212 号、同 3,645,737 号等
に記載された化合物を用い得る。

カブラシ剤としてアルカリ金属ボロハイドライ
ド、アミンボラン、エチレンジアミンなどを用い
ることができる。その他特公昭 47-38816
号に記載されている化合物は有用である。

補償現像薬として p-アミノフェノール、N-
ベンジル-p-アミノフェノール、1-フェニル
-3-ピラゾリドンなどを用いることができる。
たとえば特公昭 45-41475 号、同 46-
19037 号に記載の化合物は有用である。

本発明の方法は、色素形成カプラーが感光材料
中に含まれているカラー写真法、たとえば米国特
許 2,322,027 号、同 2,376,679 号、同
2,801,171 号に記載の方法に用いることがで
きる。

この場合一般に多層感光材料が用いられており、

カプラーは製造工程中、保存中、及び処理工程
にある層中に留まつて他の層へ拡散しないことが
望ましい。

本発明のカラー写真処理方法は、米国特許
3,227,551 号や同 3,227,552 号に記載の
如き方法を用いた拡散転写カラー写真法に用いる
こともできる。この場合には、カプラーは処理工
程中に他の層へ拡散してもよいが、又は拡散する
必要がある。

従つて本発明の処理方法はカラーネガフィルム、
カラーペーパー、カラーポジフィルム、カラー反
転フィルムなどの一般的なハロゲン化銀カラー写
真材料のいずれの処理にも適用できる。

本発明の方法において、画像露光されたカラー
ネガフィルム、カラーポジフィルム、カラーペ
ーパーなどの処理工程は、通常

(1) 発色現像→補力→漂白→水洗→定着→水洗→
安定→乾燥

(2) 発色現像→補力→漂白定着→水洗→安定→乾
燥

(3) 発色現像→補力→停止定着→漂白定着→水洗
→安定→乾燥

を基本としている。(1)ないし(3)の工程にはさらに
発色現像前に前浴、硬膜浴などを設けてもよく、
また安定浴又は漂白後の水洗等は省略することが
できる。

他方、本発明の方法においてカラー反転フィル
ムの処理工程は通常、

(4) 黒白現像→停止→漂白→水洗→カブラシ→水
洗→発色現像→補力→漂白→水洗→定着→水洗
→安定→乾燥

(5) 黒白現像→停止→漂白→水洗→カブラシ→水
洗→発色現像→補力→漂白定着→水洗→安定→
乾燥

を基本としている。(4)と(5)の工程にはさらに前浴、
前硬膜浴、中和浴などを設けることができる。ま
た、安定浴、漂白後の水洗等は省略することがで
きる。カブラシ浴は再露光に換えることができ
る。又カブラシ剤(例えば 1-ブチルアミンボラ
ンナトリウムボロハイドライド、スズ-アミノボ
リカルボン酸錯塩など)を発色現像液に添加する
ことにより、カブラシ浴を省略することができる。

本発明の写真処理方法において上記(1)~(5)に示
す工程は有用であるが、本発明はこれらの工程に

13

限定されない。

本発明の写真処理方法において、色像を形成するために用いられるカプラーには既知の任意のものを用いることができる。カプラーは発色現像液中に含まれることもあるが、最近では写真感光材料に含まれるのが一般的である。多くの場合、カプラーは製造工程中、感光材料の保存中及び処理工程に、特定層にとどまり他の層へ拡散しない構造をもつことが望ましい。カプラーは四当量性あるいは2当量性のいずれでもよい。また色補正のためのカラードカプラー、無呈色カプラーあるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

黄色発色カプラーとして、公知の開鎖ケトメチレン系カプラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系およびピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。用い得る黄色発色カプラーの具体例には、米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,894,875号、西独特許公告1,547,868号、西独特許出願（OLS）2,213,461号、同2,219,917号、同2,261,361号、同2,263,875号、同2,414,006号などに記載のものがある。

マゼンタカプラーには主として5-ピラゾロン系化合物が用いられるが、インダゾロン系化合物、シアノアセチル化合物も使用される。その例は、米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,419,391号、同3,476,560号、同3,519,429号、同3,558,319号、同3,582,322号、同3,615,506号、西独特許1,810,464号、西独特許出願（OLS）2,408,665号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号、同44-2016号などに記載のものである。

シアンカプラーには主としてフェノールまたはナフトールの誘導体が用いられる。その具体例には米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、

14

同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,386,830号、同3,458,315号、同3,476,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、特開昭548-78905号に記載のものがある。

その他、発色反応に際して現像抑制剤放出型のカプラー（いわゆるDIRカプラー）や現像抑制作用化合物を放出する化合物を添加することもできる。これらの例は米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,632,345号、同3,701,783号、同3,790,384号、英特許953,454号、西独特許出願（OLS）2,414,006号、同2,417,914号、同2,417,945号、同2,454,301号、同

2,454,329号、米国特許3,297,445号、同3,379,529号などに記載されている。

その他、特願昭49-37,651号、同49-99,617号、同49-66,378号、同49-92,685号、同49-98,469号、同49-114,445号、同50-1,792号、同50-70,592号、同50-96,435号、同50-118,029号、同50-118,540号各明細書に記載のカプラーも用いることができる。

上記のカプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異つた2層以上に添加することもちろん差支えない。

これらのカプラーは、一般に、適当な極性を有する溶媒とともに、ハロゲン化銀写真乳剤層中に分散される。有用な溶媒は、トリ- α -クレジルフオスフェート、トリヘキシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート、ジブチルフタレート、ジエチルラウリルアミド、2,4-ジアリルフェノール、安息香酸オクチル、等である。

本発明の方法で写真処理されるカラー感光材料は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するもので、通常、支持体上に、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を有している。通常、支持体上に、シアン画像形成カプラーを含有した赤感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ画像形成カプラーを含有した緑感性ハロゲン化銀乳剤層、イエロー画像形成カプラーを含有した青感性ハロゲン化銀乳剤層を各々少くとも一つ有している。こ

第 2 表

No	カ プ リ			最 高 濃 度			相 対 感 度		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
1	0.10	0.09	0.12	2.08	1.37	1.60	100	100	100
2	0.16	0.13	0.22	2.55	2.43	2.32	170	250	160
3	0.10	0.08	0.13	2.38	2.31	2.20	140	170	130
4	0.10	0.09	0.12	2.50	2.38	2.28	170	230	150

比較化合物の過酸化水素水はカブリが大きい。10・実施例1で用いたNo1～4の補力液を40℃で別の比較化合物の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は最高濃度、相対感度が低い。本発明の化合物はカブリは小さく、最高濃度及び相対感度ともに高い。

実施例 2

得られた写真特性値を下記の表に示す。

第 3 表

No	カ プ リ			最 高 濃 度			相 対 感 度		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
5	0.11	0.11	0.12	2.09	1.36	1.60	100	100	100
6	0.14	0.11	0.16	2.15	1.43	1.72	100	110	110
7	0.12	0.11	0.14	2.42	2.34	2.23	140	170	130
8	0.10	0.10	0.12	2.45	2.36	2.27	150	220	140

相対感度は実施例1のNo1の補力液で得た感度を100とした相対値で示す。

処理液組成

第3表に示されたように比較化合物の過酸化水素水は最高濃度及び相対感度が著しく低下する。別の比較化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は相対感度がわずかに低下し、カブリが増加する。一方、本発明の化合物は、そのような点はみられず安定である。

実施例 3

ポリエチレンテレフタレート支持体上に100mg/m²の塩臭化銀乳剤(塩化銀70モル%)および700mg/m²の1-ヒドロキシ-4-クロロ-2-n-ドデシルナフトアミドをトリクレジルフオスフェートに溶解し、ソルビタンモノラウレート、ロート油およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを乳化分散剤としてゼラチン溶液中に0.40/w型に分散させたカプラー分散物を含有する写真要素を準備した。次に感光計により露光を与えた後、次の処理を行った。

処理工程

発色現像液

ベンジルアルコール	15ml
炭酸カリウム	30g
臭化カリウム	0.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3g
亜硫酸ナトリウム	3g
ジエチレントリアミンペンタ酢酸	4g
4-アミノ-N-エチル-N	
(β-メタンスルホンアミドエチル)-m-トルイジンセスキ	
サルフェートモノヒドレート	8g
水を加えて	1ℓ (pH10.1)

補力液

補力剤	
炭酸ナトリウム(1水塩)	30g
ジエチレントリアミンペンタ酢酸	2g
6-ニトロベンズイミダゾール	200mg
水を加えて	1ℓとする。

21

補助剤としては第4表の如き化合物と量を用いた。

第 4 表

№	補 力 剤	添 加 量
9	な し	
10	化合物-⑨	2.0×10^{-2} モル/ℓ
11	化合物-④	" "

漂白定着液

実施例1に同じ

得られた写真特性値を第5表に示す。

第 5 表

№	カブリ	最高濃度	相対感度
9	0.11	0.82	100
10	0.12	1.58	170
11	0.12	1.47	150

本発明の化合物-⑨(№10)及び化合物④(№11)はカブリは変らずに最高濃度、相対感度ともにコントロール(№9)より著しく高い。

実施例 4

ポリエチレンで被覆された紙支持体上に100 mg/m²の塩臭化銀乳剤(塩化銀20モル%)および800mg/m²のα-ピバロイル-α-(2,4-ジオキソ-5,5-ジメチルヒダントイン-3-イル)-2-クロロ-5-[α-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド]アセトアニリドをジ-n-ブチルフタレートとエチルアセテートに溶解し、分散させたカブラー分散物を含有する写真要素を準備した。この写真要求を感光計により露光を与えた。実施例1と同様な処理を行った。

22

補力液

補力剤 5×10^{-2} モル
炭酸カリウム 30g
ベンジルアルコール 15ml
エチレンジアミンテトラ酢酸 4g
5-ニトロベンゾトリアゾール 200mg
水を加えて 1ℓとする(pH10.0)

補力剤として、第6表に示す如き化合物を用いた。

第 6 表

№	補 力 剤	添 加 剤
12	な し	
13	化合物-⑨	5.0×10^{-2} モル/ℓ
14	化合物-②	" モル/ℓ
15	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	" モル/ℓ

№12及び15は比較用であり、13, 14は本発明の補力液を示す。

発色現像液及び漂白定着液は実施例1のものを用了。

得られた写真特性値を第7表に示す。

第 7 表

№	カブリ	最高濃度	相対感度
12	0.12	1.06	100
13	0.13	1.82	190
14	0.12	1.74	180
15	0.24	1.53	150

比較の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ はカブリが高いが、本発明の化合物はカブリが低く、最高濃度、相対感度が高い。